

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-118416

(43)Date of publication of application : 09.05.1995

(51)Int.Cl.

C08J 7/00
// C08L 71:10

(21)Application number : 05-287302

(71)Applicant : IDEMITSU MATERIAL KK

(24)Date of filing : 25.10.1993

(72)Inventor : KAYANO CHIKAFUMI
SUGIOKA TAIZO
IGA TORU

(54) SURFACE TREATMENT OF AROMATIC POLYMER MOLDING, SURFACE-MODIFIED MOLDING LAMINATE AND ITS PRODUCTION

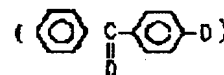
(57)Abstract:

PURPOSE: To treat the surface of a molding of an aromatic polymer having ketone bonds in the main chains for improving the adhesivity, coatability, printability, and metal-plating property of the surface of the molding by bringing the surface of the molding into contact with a primary amine compound.

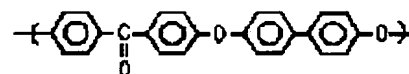
CONSTITUTION: (A) The molding (preferably sheet, film or fiber) of an aromatic polymer having ketone bonds in the main chain (preferably e.g. a polymer having structures of formula I, II, III, etc.) is brought into contact with (B) a primary amine compound, preferably an aromatic monoamine, an aromatic diamine, an aliphatic monoamine, an aliphatic diamine or a hydrazine (especially preferably 4,4'-diaminodiphenylether, aniline), to treat the surface of the molding. A metal layer is adhered to at least one surface of a molding subjected to the above-mentioned surface treatment through an adhesive (preferably an epoxy resin adhesive) to provide a laminate.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-118416

(43)公開日 平成7年(1995)5月9日

(51)Int.Cl.⁸

C 0 8 J 7/00

// C 0 8 L 71:10

識別記号

庁内整理番号

C E Z A 7310-4F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-287302

(22)出願日 平成5年(1993)10月25日

(71)出願人 593065257

出光マテリアル株式会社

東京都中央区銀座4丁目12番18号 日章興産ビル

(72)発明者 茅野 慎史

千葉県袖ケ浦市上泉1660番地 出光マテリアル株式会社内

(72)発明者 杉岡 泰蔵

千葉県袖ケ浦市上泉1660番地 出光マテリアル株式会社内

(72)発明者 伊賀 徹

千葉県袖ケ浦市上泉1660番地 出光マテリアル株式会社内

(74)代理人 井理士 穂高 哲夫

(54)【発明の名称】 芳香族系重合体の成形体の表面処理方法、表面改質成形体、積層体及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 ポリエーテルエーテルケトンなど、主鎖中にケトン結合を有する芳香族系重合体の成形体表面の接着性、塗装性、印刷性、メッキ性を、簡単な操作で有効に向上させることのできる表面処理方法、並びに、上記芳香族系重合体の成形体の表面に金属層を設けた積層体であって、成形体と金属層との接着強度に優れる積層体を提供する。

【構成】 主鎖にケトン結合を有する芳香族系重合体の成形体を、溶媒の存在下又は不存在下で第一アミン化合物と接触させる芳香族系重合体の成形体の表面処理方法、この表面処理方法によって得られる表面改質成形体、シート状又はフィルム状の表面改質成形体とその表面に設けられた金属層からなる積層体、並びに、シート状又はフィルム状の表面改質成形体の表面に金属層を接着剤で貼り合わせることによる積層体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 主鎖にケトン結合を有する芳香族系重合体の成形体を、溶媒の存在下又は不存在下で第一アミン化合物と接触させることを特徴とする芳香族系重合体の成形体の表面処理方法。

【請求項 2】 第一アミン化合物が芳香族モノアミン、芳香族ジアミン、脂肪族モノアミン、脂肪族ジアミン又はヒドラジン類である請求項 1 記載の表面処理方法。

【請求項 3】 芳香族系重合体の成形体がシート、フィルム又は繊維である請求項 1 又は 2 記載の表面処理方法。

【請求項 4】 主鎖にケトン結合を有する芳香族系重合体の成形体を、溶媒の存在下又は不存在下で第一アミン化合物と接触させることによって得られる表面改質成形体。

【請求項 5】 第一アミン化合物が芳香族モノアミン、芳香族ジアミン、脂肪族モノアミン、脂肪族ジアミン又はヒドラジン類である請求項 4 記載の表面改質成形体。

【請求項 6】 表面改質成形体がシート、フィルム又は繊維である請求項 4 又は 5 記載の表面改質成形体。

【請求項 7】 表面改質成形体がシート又はフィルムである請求項 6 記載の表面改質成形体。

【請求項 8】 請求項 7 記載のシート状又はフィルム状の表面改質成形体と、その少なくとも一方の表面に設けられた金属層からなることを特徴とする積層体。

【請求項 9】 請求項 7 記載のシート状又はフィルム状の表面改質成形体の少なくとも一方の表面に、金属層を接着剤で貼り合わせることを特徴とする請求項 8 記載の積層体の製造方法。

【請求項 10】 接着剤がエポキシ樹脂系接着剤である請求項 9 記載の積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、主鎖にケトン結合を有する芳香族系重合体の成形体の接着性、塗装性、印刷性やメッキ性を向上させるための表面処理方法に関する。更に本発明は、その表面処理方法によって得られる表面改質成形体、その表面改質成形体の表面に金属層を設けた積層体及びその製造方法に関する。上記表面改質成形体は、各種機械部品はもとより、電気・電子分野の素材、例えばフレキシブルプリント回路用基板、IC キャリアテープ等のフレキシブル樹脂基材等として、好適に用いられる。

【0002】

【従来の技術】 芳香族ポリエーテルエーテルケトンに代表されるビスアリアルケトン構造を有する芳香族系重合体は、概して結晶性であり、優れた耐熱性、難燃性、電気的性質及び耐溶剤性を有していることから、各種機械分野、電気・電子分野等の素材としての応用が期待され、かつ検討されている。しかしながら、耐溶剤性に優

れるということは、反面、成形体とした場合、他の樹脂成形体や金属との接着性、塗装性、印刷性、メッキ性に難点があることを意味する。実際、このような芳香族系重合体のシートやフィルムをフレキシブルプリント回路用基板や IC キャリアテープの基材として用いても、銅などの金属箔との接着性が悪く、通常の接着剤を用いても十分な接着強度が得られないという欠点がある。

【0003】 樹脂成形体の接着性等を改善するための表面改質法としては、火炎処理、オゾン処理、コロナ処理等が通常行われているが、これらの方法には、均一な表面処理がしにくいことと、処理効果が小さいという欠点がある。特に、上記のビスアリアルケトン構造を有する芳香族系重合体は熱及び化学的安定性に優れ、処理効果が小さい。また、放射線処理、プラズマ処理等の比較的处理条件の厳しい表面改質法は、ある程度処理効果もあり適用可能ではあるが、処理設備が非常に大掛かりになり、工業的であるとは言い難い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ポリエーテルエーテルケトンに代表されるような、主鎖中にケトン結合を有する芳香族系重合体の成形体表面の接着性、塗装性、印刷性、メッキ性を、簡単な操作で有効に向上させることのできる表面処理方法を提供することにある。

【0005】 更に本発明は、その表面処理方法によって得られる表面改質成形体、その表面改質成形体の表面に金属層を設けた剥離強度に優れた積層体及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するために検討を重ねた結果、主鎖中にケトン結合を有する芳香族系重合体の成形体を第一アミン化合物と接触させるという簡単な操作により、成形体表面が改質され、優れた接着性等を有する表面改質成形体を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 即ち、本発明は、主鎖にケトン結合を有する芳香族系重合体の成形体を、溶媒の存在下又は不存在下で第一アミン化合物と接触させることを特徴とする芳香族系重合体の成形体の表面処理方法、及びこの表面処理方法によって得られる表面改質成形体を提供するものである。

【0008】 本発明の表面処理方法によって得られる上記表面改質成形体は、上記芳香族系重合体本来の優れた耐熱性、耐溶剤性、電気的性質等を有するとともに、他の樹脂成形品や金属との接着性、塗装性、印刷性やメッキ性に優れたものであり、各種機械部品はもとより、電気・電子分野の素材として好適に用いられる。

【0009】 本発明において用いられる主鎖にケトン結合を有する芳香族系重合体は、結晶性のものであっても非晶性のものであってもいずれでもよい。また、その構

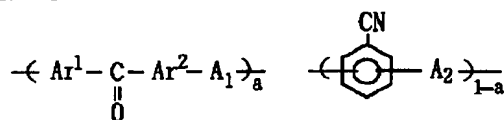
3

4

造は、耐熱性を有するポリケトンであれば特に限定されないが、下記に示される化学構造を有するものが好適に用いられる。

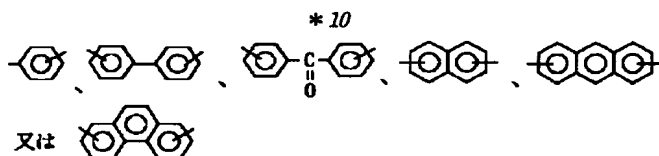
【0010】

【化1】

* [式中、Ar¹及びAr²はそれぞれ

【0011】

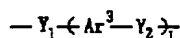
【化2】



を表し、それぞれ同じであっても異なってもよく、A₁及びA₂はそれぞれ

【0012】

【化3】



{式中、Ar³はAr¹、Ar²の定義に同じで、Lは0、1又は2で、Lが2の場合のAr³は同じでも異なったものでもよく、Ar³はAr¹、Ar²とは同じでも異なってもよく、Y₁、Y₂はそれぞれ-O-、-S-、-SO₂-、-CO-、-COO-、-NHCO-又は-CR¹R²- (R¹及びR²はそれぞれ水素原子、炭素数1~4のアルキル基又はフェニル基等のアリール基を表し、それぞれ同じでも、異なってもよい。)を※

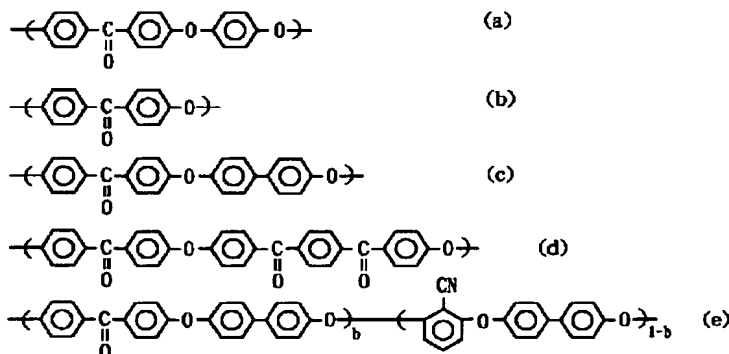
※表し、aは0.01~1、好ましくは0.05~1の数を表す。] なかでも、Y₁、Y₂が-O-であるポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンが好適に用いられる。

20 【0013】この場合、ポリエーテルケトン系重合体の単独重合体や共重合体に加えて、ポリシアノエーテル系との共重合体も好適に用いられる。

【0014】本発明に好適に用いられる芳香族系重合体の代表的な例としては、下記の(a)、(b)、(c)、(d)又は(e)で表される構造を有するものが挙げられる。

【0015】

【化4】



(bは0.5~0.9の数)

本発明で用いられる成形体は、上記芳香族系重合体を成形して得られるものであれば、その成形方法や形状には特に制限はなく、例えば、形状としては、シート、フィルム、繊維状のものが好適に用いられる。

【0016】また、本発明の成形体は、上記芳香族系重合体のみを成形用樹脂として用いて成形されたものであってもよいし、あるいは、本発明の目的達成に支障のない範囲で他の樹脂成分や通常用いられる添加剤、例えば、補強剤、充填剤、安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止

剤、滑剤、離型剤、染料、顔料、難燃剤等を上記芳香族系重合体に添加して成形されたものであってもよい。

【0017】本発明において用いられる第一アミン化合物としては、上記芳香族系重合体のカルボニル基と反応するアミノ基を分子中に有する化合物であれば特に限定されず、例えば、芳香族モノアミン、芳香族ジアミン、脂肪族モノアミン、脂肪族ジアミン、ヒドラジン類が好適に用いられる。

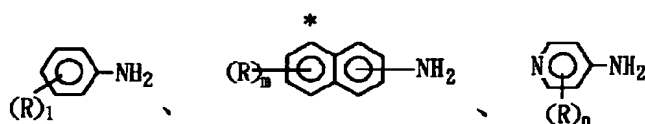
50 【0018】上記芳香族モノアミンとしては、例えば下記

5

6

式で表されるものが好適に用いられる。

【0019】



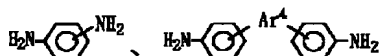
(式中、Rはそれぞれ水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ヒドロキシ基、フェニル基等のアリール基又はシアノ基を表し、それぞれは、同じでも異なってもよく、1は0～5の整数を表し、mは0～7の整数を表し、nは0～4の整数を表す。)

上記式で表される芳香族モノアミンの具体例としては、アニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、 α -ナフチルアミン、 β -ナフチルアミン等が挙げられる。また、上記式で表されるものの他に、ベンジルアミン等の芳香族モノアミンも用いることができる。

【0020】上記芳香族ジアミンとしては、例えば下記式で表されるものが好適に用いられる。

【0021】

【化6】



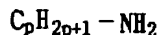
(式中、Ar'4は、上記Ar'1と同じ意味を有する。)

上記式で表される芳香族ジアミンの具体例としては、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル等が挙げられる。

【0022】上記脂肪族モノアミンとしては、例えば下記式で表されるものが好適に用いられる。

【0023】

【化7】



(式中、pは1～16の整数を表す。)

上記式中のアルキル基は、分岐アルキル基であっても直鎖状アルキル基であってもよい。上記式で表される脂肪族モノアミンの具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン等が挙げられる。中でも、pが1～6の整数であるものが好適に用いられる。また、更に、アリルアミン等の不飽和脂肪族モノアミンや、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂環式モノアミンも用いることができる。

【0024】上記脂肪族ジアミンとしては、例えば下記式で表されるものが好適に用いられる。

【0025】

【化8】



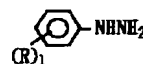
(式中、qは1～10の整数を表す。)

上記式中のアルキレン基は分岐アルキレン基であっても直鎖状アルキレン基であってもよい。上記式で表される脂肪族ジアミンの具体例としては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン等が挙げられる。中でも、qが1～5の整数であるものが好適に用いられる。

【0026】上記ヒドラジン類としては、例えば、ヒドラジン、ヒドラジン-又は二水和物、下記式で表されるフェニルヒドラジン類が好適に用いられる。

【0027】

【化9】



(式中、R及び1は上記と同じ意味を有する。)

なかでも、フェニルヒドラジンが好適に用いられる。

【0028】上記種々の第一アミン化合物のうち、特に、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、アニリン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-シアミノジフェニルメタン、ヒドラジン、ヒドラジン-水和物、ヒドラジン二水和物等が好適に用いられる。

【0029】これら第一アミン化合物は1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0030】本発明の表面処理方法は、溶媒の存在下又は不存在下で行われる。溶媒を用いて本発明の表面処理を行う場合、溶媒としては、通常、カルボニル基を持たず、かつ第一アミン化合物が可溶なものが用いられる。本発明に用いられる溶媒の好適な例としては、スルホラン、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、p-クロロビフェニル、 α -クロロナフタレン等が挙げられる。溶媒の使用量に特に限定はなく、第一アミン化合物を溶解するに足る量であれば十分であるが、通常、溶液中の第一アミン化合物の濃度が5～50重量%になる量で用いることが好ましい。

7

【0031】本発明の方法による表面処理は、通常、成形体の表面に上記第一アミン化合物又は第一アミン化合物を上記溶媒に溶解した溶液を塗布することにより、あるいは、成形体を上記第一アミン化合物又はその溶液中に浸漬することにより行われる。

【0032】表面処理温度は、通常、室温～350℃、好ましくは100～170℃で、成形体の原料芳香族系重合体のガラス転移温度未満とすることが望ましい。処理時間は処理温度や第一アミン化合物の溶液の濃度等によって異なり、一概に規定することはできないが、通常、1秒～10時間、好ましくは1分～60分である。

【0033】上記表面処理の後、適宜、成形体表面を水、メタノール等で洗浄し、不要な残存する第一アミン化合物や溶媒を除去するなどして、表面が改質された本発明の表面改質成形体を得る。

【0034】なお、本発明による表面処理の前又は後に、成形品表面に、火炎処理、オゾン処理、コロナ処理、放射線処理、プラズマ処理等、従来公知の表面処理を施してもよい。また、これら従来公知の表面処理の他、臭素又はヨウ素化合物を成形品表面に接触させる表面処理を併用してもよい。この臭素又はヨウ素化合物による成形体の表面処理は、通常、光照射下でガス状態の、又は溶媒に溶解させた溶液状態の臭素若しくはヨウ素を成形体表面に接触させることにより行われ、やはり、成形体表面の接着性、塗装性、印刷性、メッキ性を向上させる効果がある。これら本発明方法以外の表面処理を併用することにより、上記成形体表面の接着性等を更に向上させることができる。

【0035】本発明において、上記表面処理は成形体の全表面に行ってもよいし、表面の改質を必要とする部分のみに部分的に行ってもよい。

【0036】また、本発明は、上記表面改質成形体のうち、シート状又はフィルム状の表面改質成形体と、その少なくとも一方の表面に設けられた金属層とからなることを特徴とする積層体を提供するものである。

【0037】本発明の積層体の金属層を構成する金属としては、特に限定はなく、例えば銅、ニッケル、アルミニウム、鉄、銀、金、ステンレス鋼等を用いることができる。

【0038】上記積層体の金属層の形状としても特に限定はなく、例えば、銅箔、ニッケル箔、アルミニウム箔、銀箔、金箔等の金属箔が用いられ、金属箔の場合、その厚みは通常、20～50μmである。

【0039】上記積層体は、耐熱性、耐溶剤性、電気的性質等に優れるとともに、シート状又はフィルム状の表面改質成形体と金属層との接着強度に優れ、電子・電気分野に特に好適に用いることができる。例えば、金属層が銅箔等の金属箔である場合は、フレキシブルプリント回路用基板、ICキャリアテープ等の基材等として好適に用いられる。

8

【0040】本発明は、更に、上記シート状又はフィルム状の表面改質成形体と金属層を接着剤で貼り合わせることを特徴とする上記積層体の製造方法を提供するものである。

【0041】接着剤としては、樹脂成形品と金属との接着に用いられる従来公知の接着剤を含む種々のものを用いることができ、特に制限はない。本発明において好適に用いられる接着剤の例としては、例えば、フェノール樹脂系接着剤、レゾルシン樹脂系接着剤、フラン樹脂系接着剤、尿素樹脂系接着剤、メラミン樹脂系接着剤、ポリエステル樹脂系接着剤、ポリウレタン樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、シリコーン樹脂系接着剤等の熱硬化性樹脂接着剤；ポリ酢酸ビニル系接着剤、ポリビニルアルコール系接着剤、ポリ塩化ビニル系接着剤、ポリビニルブチラール系接着剤、ポリアクリル酸エステル系接着剤、ニトロセルロース系接着剤等の熱可塑性樹脂接着剤；ブタジエンアクリロニトリルゴム系接着剤、ネオプレン系接着剤等のエラストマ接着剤；等を挙げることができる。中でも接着剤としては、エポキシ樹脂系接着剤が好ましい。

【0042】上記シート状又はフィルム状の表面改質成形体との接着面となる金属層の表面に対しては、予め、機械的処理、化学的処理、電気化学的処理等、公知の手法により、表面粗化処理が施されていてもよい。

【0043】接着は、表面改質成形体又は金属層のいずれか一方の接着面、あるいは表面改質成形体及び金属層の両方の接着面に接着剤を塗布した後、表面改質成形体及び金属層を積層し、適宜加熱加圧することにより行われる。この加熱加圧の条件は、用いる接着剤の種類によって異なるが、通常、60℃～200℃で圧力1kg/cm²～100kg/cm²で行なわれる。

【0044】

【実施例】以下に、本発明の実施例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0045】実施例1

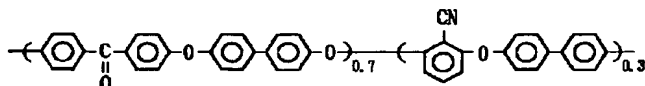
ポリエーテルエーテルケトンフィルム（三井東圧化学（株）製、TALPA2000、厚み：50μm、ガラス転移温度：143℃）を、スルホラン中に10重量%の4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを溶解した溶液に150℃で30分間浸漬し、その後、メタノールで洗浄した。得られた処理フィルムの片面にエポキシ樹脂系接着剤（油化シェル（株）製、エビコート828）をバーコーターで均一に塗布し、接着剤層上に銅箔（厚み：35μm）を積層した。次いで、20kg/cm²の加圧下で、150℃で1時間、次いで170℃で20分間の条件で、接着剤を硬化させた。

【0046】得られた積層体に対して90°ピールテスト（JIS C 6481）を行ったところ、フィルムと銅箔間の接着強度は0.98kgf/cmと良好であ

り、プリント回路用基板の用途に適した接着強度を有することがわかった。

【0047】比較例1

実施例1で用いたと同じフィルムと銅箔を用い、フィルムの表面処理を行わなかった以外は実施例1と同様の操作を行って積層体を作製した。この積層体に対して実施例1と同様にして90°ピールテストを行ったところ、*



で表される構造を有するポリエーテルケトンとポリシアノアリールエーテルの共重合体のフィルム（厚み：25 μm、ガラス転移温度：181℃、融点：364℃）の片面にアニリンを塗布し、170℃で10分間処理した後、メタノールで洗浄した。処理したフィルムを実施例1と同様に銅箔と接着し、得られた積層体に対して90°ピールテストを行ったところ、フィルムと銅箔間の接着強度は1.22 kgf/cmと良好であった。

【0050】比較例2

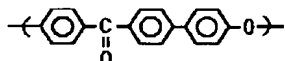
実施例2で用いたと同じフィルムと銅箔を用い、フィルムの表面処理を行わなかった以外は実施例2と同様の操作を行って積層体を作製した。この積層体に対して実施例1と同様にして90°ピールテストを行ったところ、フィルムと銅箔間の接着強度は0.30 kgf/cmであり、実用性のないものであった。

【0051】実施例3

下記式

【0052】

【化11】



で表される構造を有するポリエーテルケトンのフィルム（厚み：50 μm、ガラス転移温度：205℃、融点：386℃）の片面にヒドラジン-水和物を塗布し、100℃で1分間処理した後、水、メタノールの順で洗浄した。処理したフィルムを実施例1と同様に銅箔と接着

*フィルムと銅箔間の接着強度は0.21 kgf/cmであり、実用性のないものであった。

【0048】実施例2

下記式

【0049】

【化10】

し、得られた積層体に対して90°ピールテストを行ったところ、フィルムと銅箔間の接着強度は1.75 kgf/cmと良好であった。

【0053】比較例3

実施例3で用いたと同じフィルムと銅箔を用い、フィルムの表面処理を行わなかった以外は実施例3と同様の操作を行って積層体を作製した。この積層体に対して実施例1と同様にして90°ピールテストを行ったところ、フィルムと銅箔間の接着強度は0.18 kgf/cmであり、実用性のないものであった。

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、主鎖中にケトン結合を有する芳香族系重合体の成形体表面の接着性、塗装性、印刷性、メッキ性を、第一アミン化合物との接触という簡単な表面処理操作で有効に向上させることができる。この表面処理方法によって得られる本発明の表面改質成形体は、上記芳香族系重合体本来の優れた耐熱性、耐溶剤性、電気的性質等を有するとともに、他の樹脂成形品や金属との接着性、塗装性、印刷性やメッキ性に優れたものであり、各種機械部品はもとより、電気・電子分野の素材として好適に用いられる。なかでも、シート状又はフィルム状の上記表面改質成形体と金属層とを接着して得られる積層体は、成形体と金属層との間の接着強度に優れることから、フレキシブルプリント回路用基板やICキャリアテープ等の基板として特に好適に利用することができる。